# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

12. 5. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 7月22日

REC'D 0 3 JUN 2004

WIPO

麻 平 旦

特願2003-277335

Application Number: [ST. 10/C]:

出

[JP2003-277335]

出 願 人
Applicant(s):

帝人株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 4月13日



【書類名】 特許願 【整理番号】 P37022

【提出日】平成15年 7月22日【あて先】特許庁長官殿【国際特許分類】D06B 3/16C02F 1/32

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センタ

ー内

【氏名】 三好 孝則

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センタ

一内

【氏名】 小村 伸弥

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センタ

ー内

【氏名】 野々川 竜司

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センタ

一内

【特許出願人】

【識別番号】 000003001 【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 206048 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1

 【包括委任状番号】
 0203001

# 【書類名】特許請求の範囲

# 【請求項1】

繊維構造体を構成する繊維表面に触媒を担持した触媒担持繊維構造体であって、下記(a)~(c)の各要件を同時に満足することを特徴とする、触媒担持繊維構造体。

要件 (a) : 繊維構造体を構成する主たる繊維としてハロゲン元素を含有する有機高分子からなる繊維を含むこと。

要件 (b) : 繊維構造体を構成する繊維の平均径が1μm以下であること。

要件 (c) : 繊維構造体を構成する繊維が、繊維長20μm以下の繊維を実質的に含まないこと。

# 【請求項2】

ハロゲン元素を含有する有機高分子がポリ塩化ビニルである、請求項1記載の繊維構造 体。

# 【請求項3】

触媒が無機化合物である、請求項1記載の繊維構造体。

# 【請求項4】

触媒が光触媒である、請求項1記載の繊維構造体。

# 【請求項5】

繊維形成性の有機高分子を溶解させて溶液を製造する段階と、前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階と、前記紡糸によって捕集基板に累積される繊維構造体を得る段階と、前記繊維構造体に触媒を担持させる段階とを含み、前記有機高分子を主としてハロゲン元素を含有する有機高分子とする、触媒担持繊維構造体の製造方法。

# 【請求項6】

触媒の担持を、触媒を含有する液に繊維構造体を浸漬することによって行う、請求項5 記載の製造方法。

#### 【請求項7】

触媒の担持を、触媒を含有する液を繊維構造体表面に塗布することによって行う、請求 項 5 記載の製造方法。

# 【書類名】明細書

【発明の名称】触媒担持繊維構造体およびその製造方法

# 【技術分野】

# [0001]

本発明は繊維構造体を構成する繊維表面に触媒を担持した触媒担持繊維構造体およびその製造方法に関する。

### 【背景技術】

# [0002]

近年の地球環境の悪化に伴い、環境問題は社会問題として取上げられ、その関心はますます高まるばかりである。環境問題の深刻化とともに、有害な汚染化学物質の高度な除去技術の開発が求められている。中でも、ベンゼン、トリクロロエチレン等のVOC(揮発性有機化合物)やフタル酸エステル等の内分泌撹乱物質は人体に及ぼす深刻な影響が危惧されており、特にこれらの物質を含む排水については、大規規模処理施設の設置は勿論のこと、個々の発生源で実質的に完全除去することが求められ始めている。

#### [0003]

この除去方法として、微生物を排水中の有害物質を分解する触媒として用いる方法が検討されており、例えば、合成繊維の編織物に微生物を担持して有害物質を分解する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照。)。しかしながら、この方法では微生物の担持量に限界があるため、処理効率が悪いという問題があった。

#### [0004]

また、排水中の有害物質を除去・分解するための吸着剤や触媒等の研究開発もなされており、なかでも有害物質を分解できる触媒として、光触媒作用を有する酸化チタンが着目されている。すなわち酸化チタンからなる光触媒にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光励起により、伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じるが、この光励起して生成する電子と正孔の高い還元力および酸化力を、有害物質の分解のために利用するというものである。

#### [0005]

例えば、特定の比表面積を有する多孔質ウィスカーに光触媒酸化チタンを担持した光触 媒性ウィスカーが提案されている(例えば、特許文献2参照。)。しかしながら、この方 法で得られるウィスカーを実際の排水処理に用いるためには、さらにこのウィスカーを塗 料やゴム等に含有させねばならず、操作が煩雑であり、かつ最終的に用いる形態中の触媒 担持量は小さくなるという問題点があった。

### [0006]

また、特定の比表面積以下のチタニア繊維表面に酸化チタンを担持した光触媒用チタニア繊維が提案されている(例えば、特許文献3参照。)。しかしながら、この方法のチタニア繊維も、触媒担持量が小さいという問題点があった。また、チタニア繊維は柔軟性が乏しいため、用いる形態が制限されるといった問題もあった。

#### [0007]

さらに柔軟性のある素材を用いた例として織布あるいは不織布に光触媒を担持させること、より具体的にはアラミド繊維クロス、フッ素樹脂クロス等に光触媒を担持させる可能性も示唆されているが(例えば、特許文献4参照。)、やはり触媒担持量が小さいという問題があった。

【特許文献1】特開2000-288569号公報

【特許文献2】特開2000-271488号公報

【特許文献3】特開2000-218170号公報

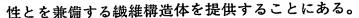
【特許文献4】特開平9-267043号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

### [0008]

本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、十分な柔軟性と触媒担持



# [0009]

さらに本発明の他の目的は、極めて簡便な方法で高い有害物質分解能を有する繊維構造体を製造する方法を提供することにある。

# 【課題を解決するための手段】

# [0010]

本発明者らは、上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った

# [0011]

すなわち本発明の目的は、

繊維構造体を構成する繊維表面に触媒を担持した触媒担持繊維構造体であって、下記(a)~(c)の各要件を同時に満足することを特徴とする、触媒担持繊維構造体によって達成することができる。

要件 (a) : 繊維構造体を構成する主たる繊維としてハロゲン元素を含有する有機高分子からなる繊維を含むこと。

要件 (b):繊維構造体を構成する繊維の平均径が1μm以下であること。

要件 (c):繊維構造体を構成する繊維が、繊維長20μm以下の繊維を実質的に含まないこと。

# [0012]

さらに、本発明の他の目的は、

繊維形成性の有機高分子を溶解させて溶液を製造する段階と、前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階と、前記紡糸によって捕集基板に累積される繊維構造体を得る段階と、前記繊維構造体に触媒を担持させる段階とを含み、前記有機高分子を主としてハロゲン元素を含有する有機高分子とする、触媒担持繊維構造体の製造方法によって達成される。

# 【発明の効果】

### [0013]

本発明の触媒担持繊維構造体は、単位質量あたりに含まれる触媒の担持量が大きいので、耐高温高圧容器などの設備を有する大規模な処理施設を必要とすることなく、容易に排水中の有害物質を分解させることができる。また、得られる触媒担持繊維構造体はそのまま使用することもできるし、また取り扱い性やその他の要求事項に合わせて他の部材と組み合わせて用いることもできる。

# 【発明を実施するための最良の形態】

### [0014]

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明においては、繊維構造体を構成する繊維表面に触媒を担持した触媒担持繊維構造体であって、下記(a)~(c)の各要件を同時に満足する必要がある。

要件(a):繊維構造体を構成する主たる繊維としてハロゲン元素を含有する有機高分子からなる繊維を含むこと。

要件 (b):繊維構造体を構成する繊維の平均径が1μm以下であること。

要件 (c):繊維構造体を構成する繊維が、繊維長20μm以下の繊維を実質的に含まないこと。

# [0015]

ここで、本発明において「繊維構造体」とは、繊維が、織り、編み、積層などの操作を 受けることによって、形成された三次元の構造体をいい、好ましい例として不織布を挙げ ることができる。

### [0016]

また、繊維構造体を構成する繊維表面に担持する触媒としては、対象とする有害物質を 分解するものであれば特に限定を受けないが、例えば酸化チタン等の光触媒、アロフェン 、フライアッシュ等の無機化合物、白色腐朽菌、トリクロロエチレン分解菌などの微生物 触媒、各種酵素などを挙げることが出来る。これらのうち、取り扱い性や活性などの観点 から無機化合物を用いることが好ましく、特に光触媒が好ましく、とりわけ酸化チタンを 用いることが好ましい。なお、酸化チタンを用いる場合には微粒子であるほうが、繊維表 面に担持しやすいので好ましい。

# [0017]

次いで、前記の各要件(a)~(c)について説明する。

# [0018]

要件(a) は、繊維構造体を構成する主たる繊維としてハロゲン元素を含有する有機高分子からなる繊維を含むことである。ここで、「主たる」とは、該繊維が繊維構造体を構成する繊維を基準として60wt%以上を占めることをいう。

# [0019]

ここで、該ハロゲン元素を含有する有機高分子からなる繊維は、繊維構造体中において、繊維の表面に担持したどのような触媒からの影響によっても繊維構造体自身が分解されないようにするために必須となる。

# [0020]

該ハロゲン元素を含有する有機高分子として、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデンーアクリレート共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリ臭化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリクロロプレンなどが挙げられる。これらのうち、ポリ塩化ビニルが特に好ましい。また、これらの有機高分子よりなる繊維を形成した後、さらに熱処理や化学処理を施した繊維を用いても良い。さらに、必要に応じてエマルジョン、あるいは有機、無機物の粉末を混合して用いることも出来る。

#### [0021]

要件 (b) は、繊維構造体を構成する繊維の平均径が1μm以下であることである。

# [0022]

本発明の繊維構造体を形成する繊維の平均径が  $1 \mu$  mを越えると、繊維の比表面積が大きくなり、担持できる触媒量が小さくなる。また、繊維の平均径は  $0.01 \mu$  m以上あれば、得られる繊維構造体の強度は十分なものとなる。該繊維構造体を構成する繊維の平均径は好ましくは、 $0.01 \sim 0.7 \mu$  mの範囲にあることである。

### [0023]

要件 (c) は繊維構造体を構成する繊維が、繊維長 2 0 μ m以下の繊維を実質的に含まないことである。

### [0024]

ここで、「実質的に含まない」とは、走査型電子顕微鏡によって任意の場所を観察しても  $20\mu$  m以下の繊維長を有する繊維が観察されないことを意味し、  $20\mu$  m以下の繊維長を有する繊維が含まれると、得られる繊維構造体の力学強度が不十分となる。好ましくは、  $40\mu$  m以下の繊維長を有する繊維を実質的に含まないことであり、更に好ましくは 1 mm以下の繊維長を有する繊維を含まないことである。

# [0025]

本発明の触媒担持繊維構造体を製造するには、前述の要件(a)~(c)を同時に満足するような繊維が得られる手法であればいずれも採用することができるが、繊維形成性の有機高分子を溶解させて溶液を製造する段階と、前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階と、前記紡糸によって捕集基板に累積される繊維構造体を得る段階と、前記繊維構造体に触媒を担持させる段階とを含み、前記有機高分子を主としてハロゲン元素を含有する有機高分子とすることが製造方法の好ましい一態様として挙げることができる。

#### [0026]

ここで、静電紡糸法とは繊維形成性の化合物を溶解させた溶液を電極間で形成された静電場中に吐出し、溶液を電極に向けて曳糸し、形成される繊維状物質を捕集基板上に累積することによって繊維構造体を得る方法であって、繊維状物質とは、繊維形成性化合物を溶解させた溶媒が留去して繊維積層体となっている状態のみならず、該溶媒が繊維状物質に含まれている状態も示している。

#### [0027]

次いで、静電紡糸法で用いる装置について説明する。

前述の電極は、金属、無機物、または有機物のいかなるものでも導電性を示しさえすれば用いることができ、また、絶縁物上に導電性を示す金属、無機物、または有機物の薄膜を持つものであっても良い。

# [0028]

また、静電場は一対又は複数の電極間で形成されており、いずれの電極に高電圧を印加しても良い。これは、例えば電圧値が異なる高電圧の電極が2つ(例えば15kVと10kV)と、アースにつながった電極の合計3つの電極を用いる場合も含み、または3つを越える数の電極を使う場合も含むものとする。

# [0029]

次に静電紡糸法による本発明の繊維構造体を構成する繊維の製造手法について順を追って説明する。

まず繊維形成性の有機高分子を溶解させて溶液を製造するが、ここで、溶液中の繊維形成性の有機高分子の濃度は1~30重量%であることが好ましい。該濃度が1重量%より小さいと、濃度が低すぎるため繊維構造体を形成することが困難となり好ましくない。また、30重量%より大きいと、得られる繊維の平均径が大きくなり好ましくない。より好ましい濃度は2~20重量%である。

# [0030]

また、前記の、主としてハロゲン元素を含む有機高分子を溶解させるための溶媒としては、繊維形成性の有機高分子を溶解し、かつ静電紡糸法にて紡糸する段階で蒸発し、繊維を形成可能なものであれば特に限定されないが、例えば、アセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、水、ベンゼン、ベンジルアルコール、1,4ージオキサン、プロパノール、塩化メチレン、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、フェノール、ピリジン、トリクロロエタン、酢酸、N,Nージメチルホルムアミド、アセトニトリル、NーメチルモルホリンーNーオキシド、1,3ージオキソラン、メチルエチルケトン等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても良く、複数の溶媒を組み合わせた混合溶媒として用いても良い。

### [0031]

次に前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階について説明する。該溶液を静電場中に吐出するには、任意の方法を用いることが出来、例えば、溶液をノズルに供給することによって、溶液を静電場中の適切な位置に置き、そのノズルから溶液を電界によって曳糸して繊維化させればよい。

### [0032]

以下、図1を用いて更に具体的に説明する。

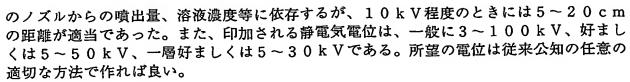
注射器の筒状の溶液保持槽(図1中3)の先端部に適宜の手段、例えば高電圧発生器(図1中6)にて電圧をかけた注射針状の溶液噴出ノズル(図1中1)を設置して、溶液(図1中2)を溶液噴出ノズル先端部まで導く。接地した繊維状物質捕集電極(図1中5)から適切な距離で該溶液噴出ノズル(図1中1)の先端を配置し、溶液(図1中2)が該溶液噴出ノズル(図1中1)の先端部から噴出させ、このノズル先端部分と繊維状物質捕集電極(図1中5)との間で繊維状物質を形成させることができる。

# [0033]

また他の態様として、図2を以って説明すると、該溶液の微細滴(図示せず。)を静電場中に導入することもでき、その際の唯一の要件は溶液(図2中2)を静電場中に置いて、繊維化が起こりうるような距離に繊維状物質捕集電極(図2中5)から離して保持することである。例えば、溶液噴出ノズル(図2中1)を有する溶液保持槽(図2中3)中の溶液(図2中2)に直接、繊維状物質捕集電極に対抗する電極(図2中4)を挿入することもできる。

# [0034]

該溶液をノズルから静電場中に供給する場合、数個のノズルを並列的に用いて繊維状物質の生産速度を上げることもできる。また、電極間の距離は、帯電量、ノズル寸法、溶液



# [0035]

上記二つの態様は、電極が捕集基板を兼ねる場合であるが、電極間に捕集基板となりうる物を設置することで、電極と別に捕集基板を設け、そこに繊維積層体を捕集することも出来る。この場合、例えばベルト状物質を電極間に設置して、これを捕集基板とすることで、連続的な生産も可能となる。

# [0036]

次に捕集基板に累積される繊維構造体を得る段階について説明する。本発明においては、該溶液を捕集基板に向けて曳糸する間に、条件に応じて溶媒が蒸発して繊維状物質が形成される。通常の室温であれば捕集基板上に捕集されるまでの間に溶媒は完全に蒸発するが、もし溶媒蒸発が不十分な場合は減圧条件下で曳糸しても良い。この捕集基板上に捕集された時点では少なくとも前記繊維平均径と繊維長とを満足する繊維構造体が形成されている。また、曳糸する温度は溶媒の蒸発挙動や紡糸液の粘度に依存するが、通常は、0~50℃の範囲である。

### [0037]

本発明においては、上記静電紡糸法によって得られた繊維構造体に触媒を担持させる。触媒を担持させる方法は特に限定されないが、触媒を含有する液に、上記繊維構造体を浸漬することにより繊維表面に触媒を接触させる方法や、触媒を含有する液を上記繊維構造体にスプレーコーティング等の操作により塗布することが、操作の容易性や均質な担持が可能であることから好ましい。

# [0038]

触媒を含有する液には、繊維構造体と触媒とのバインダーとなりうる成分を含有させる と、より好ましい。

#### [0039]

本発明の製造方法によって得られる繊維構造体は、単独で用いても良いが、取り扱い性 やその他の要求事項に合わせて、他の部材と組み合わせて使用しても良い。例えば、捕集 基板として支持基材となりうる不織布や織布、フィルム等を用い、その上に繊維積層体を 形成することで、支持基材と該繊維積層体を組み合わせた部材を作成することも出来る。

#### 【実施例】

# [0040]

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に 何等限定を受けるものではない。また実施例中における各値は下記の方法で求めた。

#### (1)繊維の平均径:

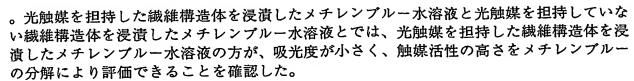
得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製S-2400)により撮影(倍率8000倍)して得た写真から無作為に20箇所を選んで繊維の径を測定し、すべての繊維径(n=20)の平均値を求めて、繊維の平均径とした。

# (2) 繊維長20μm以下の繊維の存在確認:

得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製S-2400)により撮影(倍率2000倍)して得た写真を観察し、繊維長20μm以下の繊維が存在するかどうか確認した。

### (3) 触媒活性評価:

光触媒を担持繊維構造体を縦2cm、横2cmとなるように切り出し、これを10ppmのメチレンブルー水溶液5mlに浸漬した。岩崎電気株式会社製アイスーパーUVテスター「SUV-F11」を用いて、295~450nmの領域の光を60mW/cm²の強度で所定時間照射した。また、対照として光触媒を担持していない繊維構造体を浸漬したメチレンブルー水溶液についても照射した。得られたメチレンブルー水溶液について、株式会社島津製作所製「UV-2400PC」を用いて、665nmの吸光度を測定した



### [0041]

# [実施例1]

重合度 1300 のポリ塩化ビニル1 重量部、N, N ージメチルホルムアミド(和光純薬工業株式会社製、特級) 4. 5 重量部、テトラヒドロフラン(和光純薬工業株式会社製、特級) 4. 5 重量部よりなる溶液を作成した。次いで、図1に示す装置を用いて、該溶液を繊維状物質捕集電極(図中5)に60 分間吐出した。噴出ノズル(図中1)の内径は0. 8 mm、溶液供給速度は20  $\mu$  1 / 0 、電圧は12 k V、噴出ノズル1から繊維状物質捕集電極5 までの距離は20 c mであった。得られた繊維構造体の目付は36 g / m  $^2$  であり、厚みは、0. 2 mmの不織布状であった。得られた繊維構造体を走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製S -2 4 0 0 )で測定したところ、平均繊維径は0. 4  $\mu$  mであり、繊維長20  $\mu$  m以下の繊維は観察されなかった。得られた繊維構造体表面の走査型電子顕微鏡写真図を図3 に示す。

### [0042]

次いで、光触媒コーティング剤(日本パーカライジング株式会社製「パルチタン 5 6 0 7 」)をメタノール/イソプロパノール(1 / 1;重量比)混合溶媒で触媒濃度が 1 重量%となるように希釈して、コーティング溶液を作成した。これを、エアーブラシ(株式会社キソパワーツール製「E 1 3 0 6 」:ノズル径 0.4 mm)を用いて 0.1 m l / c m 2 の塗布量で繊維構造体に塗布し、触媒担持繊維構造体を得た。触媒活性評価結果を表 1 に示す。

#### [0043]

#### 「実施例2]

実施例 1 において、溶液の吐出した時間を 6 0 分間から 1 5 分間に変更したこと以外は同様の操作を行なって、目付 7 . 8 g / m  $^2$  、厚み 0 . 0 5 m m の不織布状の繊維構造体を形成した。得られた繊維構造体を走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製「S-2 4 0 0 1 )で測定したところ、平均繊維径は 0 . 3  $\mu$  m であり、繊維長 2 0  $\mu$  m 以下の繊維は観察されなかった。得られた繊維構造体表面の走査型電子顕微鏡写真図を図 4 に示す。

### [0044]

次いで、上記繊維構造体を、実施例1で作成したコーティング溶液に10分間浸漬した 後、乾燥して触媒担持繊維構造体を得た。触媒活性評価結果を表1に示す。

#### [0045]

# [比較例1]

84 d t e x / 25 フィラメントのポリ塩化ビニルのマルチフィラメント(単繊維径は約17.54  $\mu$  m)よりなる布帛(目付83 g / m²)を実施例2と同様にコーティング溶液に浸漬して触媒担持繊維構造体を得た。触媒活性評価結果を表1に示す。

# [0046]

#### 【表 1】

	UV照射時間 (分)	665nmにおける吸光度
実施例1	3 0	0.08
実施例2	3 0	0.42
比較例1	6 0	0.58
触媒担持なし	6 0	1. 25

### 【図面の簡単な説明】

[0047]

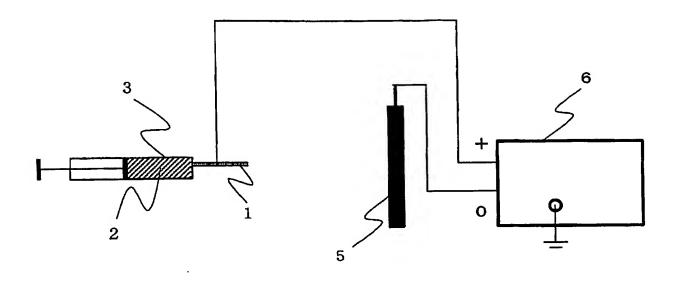
- 【図1】本発明の触媒担持繊維構造体を製造するための装置構成の一態様を模式的に示した図である。
- 【図2】本発明の触媒担持繊維構造体を製造するための装置構成の一態様を模式的に示した図である。
- 【図3】実施例1で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影(2000 0倍)して得られた写真図である。
- 【図4】実施例2で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影(200000倍)して得られた写真図である。

# 【符号の説明】

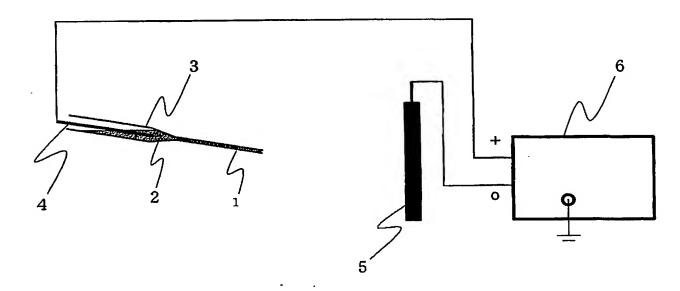
[0048]

- 1 溶液噴出ノズル
- 2 溶液
- 3 溶液保持槽
- 4 電極
- 5 繊維状物質捕集電極
- 6 高電圧発生器

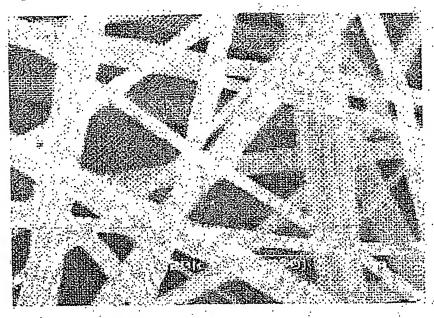
【書類名】図面 【図1】



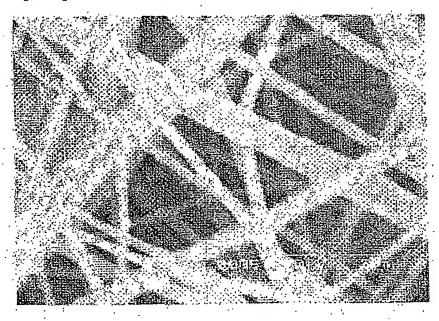
【図2】







【図4】





### 【要約】

【課題】十分な柔軟性と触媒担持性とを兼備する繊維構造体を提供すること。

【解決手段】 繊維構造体を構成する繊維表面に触媒を担持した触媒担持繊維構造体であって、下記(a)~(c)の各要件を同時に満足することを特徴とする、触媒担持繊維構造体。

要件 (a) : 繊維構造体を構成する主たる繊維としてハロゲン元素を含有する有機高分子からなる繊維を含むこと。

要件(b):繊維構造体を構成する繊維の平均径が1μm以下であること。

要件 (c) : 繊維構造体を構成する繊維が、繊維長  $20 \mu$  m以下の繊維を実質的に含まないこと。

【選択図】なし

特願2003-277335

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名 帝人株式会社